

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-299107

(43)Date of publication of application : 24.10.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 11-106256

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.04.1999

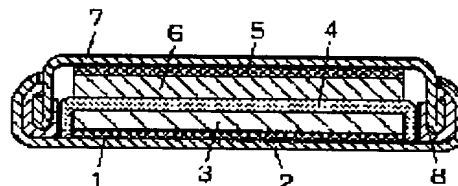
(72)Inventor : HASEGAWA MASAKI
YAMAURA JUNICHI
FUJINO MAKOTO
TSUTSUMI SHUJI
KONDO SHIGEO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent decomposition of an electrolyte and generation of gas from an electrode during charging and discharging by using a nitride, a carbide, a boride or a silicide of group IVA elements, group VA elements or 6A group VI elements as an electric conducting agent for the electrode.

SOLUTION: $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ powder and TiB_2 powder are mixed, and a toluene solution of styrene-butadiene rubber is added to sufficiently knead the mixed powder. At this time, solid weight ratio of $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$, TiB_2 and styrene-butadiene rubber is set 100:30:2. A prepared mixture is dried and then coarsely crushed into a powder state. This powder is pressure-molded to manufacture a disc-like electrode plate 14 mm in diameter. A positive electrode 3 is pressure-bonded to a positive electrode current collector 2 previously jointed to a case 1. A porous polyethylene sheet is installed as a separator 4, and a solution obtained by dissolving lithium phosphate hexafluoride at concentration of 1 mol in a 1:1 mixed solvent of ethylene carbonate and diethyl carbonate is filled as an electrolyte in the case 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-299107
(P2000-299107A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 5 H 0 0 3
4/02		4/02	B 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-106256	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成11年4月14日 (1999. 4. 14)	(72) 発明者	長谷川 正樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	山浦 純一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池の充放電時および長期保存時における極板からのガス発生を抑制する。

【解決手段】 粉末状の電極構成材料を成形した正極と負極の間にリチウムイオン伝導性非水電解液を介在させたリチウム二次電池において、前記正極と負極の両方または一方の電極に導電剤として非酸化物系導電性セラミックス粉末を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極の両電極または正極と負極のうちの一方の電極が、粉末状の電極構成材料の成形体である電極を有するリチウム二次電池であって、前記正極と負極の両電極または正極と負極のうちの一方の電極は非酸化物系導電性セラミックス粉末を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 非酸化物系導電性セラミックスは4A族元素または5A族元素または6A族元素のうちより選ばれる一種または複数種の元素と、窒素または炭素との化合物であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 非酸化物系導電性セラミックスはTiC, ZrC, VC, NbC, TaC, WC, TiN, ZrN, VN, TaN, CrB, MoBのうちから選ばれる化合物であることを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 非酸化物系導電性セラミックスは4A族元素または5A族元素または6A族元素のうちより選ばれる一種または複数種の元素と、ホウ素またはケイ素との化合物であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 非酸化物系導電性セラミックスはTiB₂, ZrB₂, NbB₂, TaB₂, TiSi₂, ZrSi₂, NbSi₂, TaSi₂, CrSi₂, MoSi₂, WSi₂のうちから選ばれる化合物であることを特徴とする請求項4記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 非酸化物系導電性セラミックスはMo₂C, Cr₂N, CrB, MoBのうちから選ばれる少なくとも一種または複数種の化合物であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 請求項2ないし6のいずれか1項に記載されている非酸化物系導電性セラミックスの他に、炭素材料以外の電気化学反応により可逆的にリチウムを吸蔵放出可能な材料の粉末を負極が含有することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に関する。さらに詳しくは、粉末状の材料から構成される電極に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピュータ・携帯電話等の携帯機器の開発にともない、その電源として電池の需要は非常に大きなものとなっている。

【0003】リチウム電池は、リチウムが小さな原子量を持ち、かつイオン化エネルギーが大きな元素であることから、高エネルギー密度が期待できる。そのため、携帯機器用電源としてのリチウム電池、特に充電可能なリチウム二次電池の要望が高まっており、各方面で盛んに

研究が行われている。

【0004】このようなリチウム電池の正負極の活物質材料としては電気化学的にリチウムを吸蔵放出可能な（特定の電位でリチウムの可逆的な吸蔵放出反応が起こる）インターカレーション材料が用いられている。現在では、正極活物質としてLi_{1-x}AO₂（式中Xは0 ≤ X ≤ 1の範囲で示される実数を表し、AはMn, Co, Niのうちから選ばれる一種または複数種の遷移金属を表す）で表されるリチウム含有複合酸化物が広く用いられている。また、負極活物質としては炭素材料が多く用いられているが、アルミニウムやガリウム、インジウム、ウッド合金等をはじめとするリチウムと合金化が可能な金属材料や合金材料、スズ含有酸化物をはじめとする酸化物、硫化チタン、硫化モリブデンをはじめとする硫化物、遷移金属置換窒化リチウムをはじめとする窒化物およびケイ化ニッケルをはじめとするケイ化物、その他の炭素材料以外の低い電位で可逆的なリチウムの吸蔵放出を行うことができる材料が、新規高容量化合物材料として数多く提案されている。

【0005】そして、前述の正極活物質材料および負極活物質材料を用いて電極を作製する場合には、粉末状の材料に樹脂結着剤を加えて成形する方法が一般的である。しかし、この方法では結着剤として加えた樹脂成分の影響や粉末粒子表面での酸化物皮膜生成の影響により、電極内部での活物質粒子間の接触抵抗が大きくなるため、電極の導電性が低くなり十分な電極性能を得ることができない。ただし、炭素材料を用いた場合には前述のような導電性の低下は少ない。そこで、炭素材料以外の活物質材料を用いる場合には、電極内部での活物質粒子の集電を十分にとるために導電剤を添加する必要がある。特に、近年要求されている高出力電池では、電極内部での導電性の低下が電池の性能低下に大きく影響することから、導電剤の添加は必要不可欠である。そして、現状では炭素材料が導電剤として一般に広く用いられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、炭素材料を用いた場合には、充放電時に副反応として炭素材料表面での電解液の分解が起こり、これにより電極からのガス発生が起こる。ところが、リチウム二次電池は水分の影響により特性が劣化してしまうので、外部からの水分の侵入を防ぐために気密性の高い状態で密閉されている。従って、電池内部でのガス発生が起こった場合には電池内圧が上昇し、これにともない電池形状が変形したり安全弁が作動してしまう等の問題が起こることがある。

【0007】この問題は、負極活物質として炭素材料自身を用いた場合についても同様に発生する問題である。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は前記の課題を解決するための手段として、導電剤に4A族元素または5

A族元素または6A族元素の窒化物、炭化物、ホウ化合物、ケイ化合物を用いることとしたものである。これらの化合物は高い導電性を有しており、代表的な例としてはTiC、ZrC、VC、NbC、TaC、Mo₂C、WC、TiN、ZrN、VN、Ta₂N、Cr₂N、TiB₂、ZrB₂、NbB₂、TaB₂、CrB、MoB、TiSi₂、ZrSi₂、NbSi₂、TaSi₂、CrSi₂、MoSi₂、WSi₂が挙げられる。これらの化合物を用いることにより、充放電時の電解液の分解やガス発生のないリチウム二次電池を構成することが可能となる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の目的は各請求項に記載された構成とすることにより達成できるのであるが、その理由は以下に示すことによるものである。

【0010】すなわち、従来の技術では導電剤や負極活物質として炭素材料を用いたため、炭素材料表面の官能基部分が反応の活性点となって電解液の分解が起こりガスが発生する。炭素材料は有機高分子材料を原料として加熱処理等により作製できるが、基本構造としてのグラファイト構造の末端部分に原材料高分子の持っていた官能基が少量ではあるが残留している。この官能基部分と電解液とが反応しやすくガス発生等の原因となっていると考えられる。特に、LiCoO₂をはじめとするリチウム複合酸化物へのリチウムの挿入脱離が起こる比較的高い電位領域や、炭素材料へのリチウムの挿入脱離が起こる電位付近の低電位領域では、この反応の活性が高くなる。従って、電極構成材料として炭素材料を用いた場合には、充放電を行った際や充電、放電状態での長期保存中に炭素材料表面で電解液の分解が起こりガスが発生する。

【0011】しかしながら、各請求項に記載した化合物群より選ばれる化合物を導電剤として用いた場合、炭素材料のような電解液との反応性のある表面官能基を有していないため、正極、負極のいずれの反応電位領域においても電解液の分解やガスの発生等の問題が起こることはない。

【0012】なお、各請求項に記載した化合物群はいずれも $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の高い電気伝導性を有しており、中でもWC、ZrN、TiB₂、ZrB₂、TiSi₂、WSi₂は $5 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ を越える伝導度を有している。また、いずれも結晶構造的に安定な化合物であり、化学的な反応性も低いため、非水電解質リチウム二次電池での電位領域である0Vから5V程度の範囲内では、導電剤として添加した場合に活物質の反応を妨げるような反応電気量の大きな電気化学反応はほとんど起こらない。例えばTiNは図1に示すように若干の電気化学的な反応を起こすが、その反応量は小さく電極中に添加しても活物質の電極反応に及ぼす影響は小さい。従って、前記化合物群は導電剤として有効な材料

である。

【0013】以上に示したことは本発明の目的を達成するリチウム二次電池の形態を実現するのに役立つ。

【0014】以下、本発明についての実施の形態を具体的な実施例を用いて詳細に説明する。

【0015】（実施例1）本実施例においては、正極活物質としてLiCoO₂を、負極活物質として黒鉛またはLi_{2.6}Co_{0.4}Nのいずれかを用い、導電剤としてTiB₂を用いた場合を例に挙げて説明する。従来技術としては導電剤にアセチレンブラックを用いた。

【0016】まず、導電剤としてTiB₂を用いた正極を下記に示す手段で作製した。

【0017】LiCoO₂粉末とTiB₂粉末を混合し、ポリ四フッ化エチレン粉末を加えて十分に混練する。このとき、LiCoO₂粉末とTiB₂粉末およびポリ四フッ化エチレンの重量比は100:20:5となるようにした。作製した混合物をローラープレス機により圧延してシート状とした後、直径13mmの円盤状に切り抜き極板を作製した。

【0018】次に、導電剤としてアセチレンブラック粉末を用いた正極を下記に示す手段で作製した。

【0019】LiCoO₂粉末とアセチレンブラック粉末を混合し、ポリ四フッ化エチレン粉末を加えて十分に混練する。このとき、LiCoO₂粉末とアセチレンブラック粉末およびポリ四フッ化エチレンの重量比を100:10:5となるようにした。作製した混合物をローラープレス機により圧延してシート状とした後、直径13mmの円盤状に切り抜き極板を作製した。

【0020】また、負極についても以下に示す手段で作製した。

【0021】まず、負極活物質として黒鉛を用いた場合について下記に示す手段で作製した。

【0022】黒鉛粉末にスチレン-ブタジエンゴムのトルエン溶液を加えて十分に混練する。このとき、黒鉛粉末とスチレン-ブタジエンゴムの固形分重量比を100:2となるようにした。作製した混合物を乾燥した後、粗粉碎し粉末状とした。この粉末を加圧成形し直径14mmの円盤状の極板を作製した。

【0023】次に、負極活物質としてLi_{2.6}Co_{0.4}N粉末を用い、導電剤としてアセチレンブラックを用いた場合について下記に示す手段で作製した。

【0024】Li_{2.6}Co_{0.4}N粉末とアセチレンブラック粉末を混合し、スチレン-ブタジエンゴムのトルエン溶液を加えて十分に混練する。このとき、Li_{2.6}Co_{0.4}Nとアセチレンブラックおよびスチレン-ブタジエンゴムの固形分重量比を100:15:2となるようにした。作製した混合物を乾燥した後、粗粉碎し粉末状とした。この粉末を加圧成形し直径14mmの円盤状の極板を作製した。

【0025】さらに、負極活物質としてLi_{2.6}Co_{0.4}N

N粉末を用い、導電剤としてTiB₂を用いた場合について下記に示す手段で作製した。

【0026】Li_{2.6}Co_{0.4}N粉末とTiB₂粉末を混合し、スチレン-ブタジエンゴムのトルエン溶液を加えて十分に混練する。このとき、Li_{2.6}Co_{0.4}NとTiB₂およびスチレン-ブタジエンゴムの固形分重量比を100:30:2となるようにした。作製した混合物を乾燥した後、粗粉碎し粉末状とした。この粉末を加圧成形し直径14mmの円盤状の極板を作製した。

【0027】以上のようにして作製した極板を用いて、2016サイズ（直径20mm、厚み1.6mm）のコイン型電池を作製した。電池の作製は下記のようにして行った。図2に作製したコイン電池の断面図を示す。電池作製手順としては、まず予めケース1に接合した正極集電体2に正極3を圧着した。続いて、セパレータ4としての多孔質ポリエチレンシートを設置し、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1の混合溶媒に1モルの濃度で六フッ化リン酸リチウムを溶解した溶液をケース1内に充填した。このケース1に負極集電体5を介して負極6を予め圧着した封口板7を重ねた後、封口リング8を周縁に介在してプレス封口*

*機を用いかしめ封口してコイン型電池を作製した。

【0028】なお、Li_{2.6}Co_{0.4}Nを活物質とした負極6を用いた電池の作製に際しては、予め作製した正極3を電気化学的に脱リチウム化処理を行った後、極板のみを取り出して用いた。これは、負極活物質として前記のリチウム含有複合窒化物と、正極活物質としてのLiCoO₂を組み合わせた電池を作製する場合、正極3、負極6のいずれか一方を予め脱リチウム化処理（化成処理）しておく必要があるためである。本実施例では正極活物質に対して電気化学的な脱リチウム処理（化成処理）を行った。化学処理方法は対極に金属リチウムを用いた電気化学セルを構成して電流密度0.5mA/cm²の定電流で上限電圧4.2Vまで充電して行った。従って、作製した電池の初期状態は負極活物質に黒鉛を用いた場合の放電状態と異なり充電状態となる。

【0029】以上のように作製した電池は用いた正極、負極の組み合わせによりそれぞれ表1に示す電池A、B、C、D、E、Fとした。

【0030】

表1

負極	正極		
	LiCoO ₂ +アセチレンブラック		LiCoO ₂ +TiB ₂
	黒鉛	電池A	電池B
極	Li _{2.6} Co _{0.4} N+アセチレンブラック	電池C	電池D
	Li _{2.6} Co _{0.4} N+TiB ₂	電池E	電池F

【0031】以上に示した電池A、B、C、D、E、Fを用いて評価を行った。評価方法は電流値0.5mA、電圧範囲2.5V~4.1Vでの定電流充放電の後、3サイクル目の充電状態で85℃、3日間の高温保存試験を行い、各電池の厚みの変化を測定した。厚みは電池作製直後、1サイクル終了後および高温保存の前後で測定した。ただし、1サイクル終了後の厚みは、負極活物質に黒鉛を用いた電池A、Bでは充電より開始し次の放電終了時の厚み、負極活物質にLi_{2.6}Co_{0.4}Nを用いた電池C、D、E、Fでは放電より開始し次の充電終了後の厚みを測定した。

【0032】表2に各電池の厚み変化量を示すが、試験終了後に電池を分解したところ、厚みの増加の大きな電池では、分解時に内圧上昇によるガスの吹き出しが観察された。ただし、吹き出したガス量については少量であったため測定が困難であり、定量的に比較することはできなかった。しかし、正極と負極およびセパレータからなる内容物の厚みを測定したところ、いずれの電池においても大幅な厚みの増加は見られず、電池の厚みの増加は電池内圧の上昇に起因するものであり、ガス発生量に対応すると考えられる。なお、測定値はそれぞれの電池を20個ずつ作製、評価した平均の値である。

【0033】

表2

	電池厚み変化量(mm)	
	1サイクル終了後	高温保存後
電池A	+0.18	+0.23
電池B	+0.18	+0.20
電池C	+0.15	+0.30
電池D	+0.15	+0.26
電池E	+0.02	+0.10
電池F	+0.02	+0.03

【0034】表2より1サイクル終了後の電池厚みの変化を比較すると、電池Aと電池Bで最も大きく、次が電池Cと電池Dの順となっている。また、高温保存後の厚みでは電池Cが最も大きく、電池D、電池A、電池B、電池Eの順となっている。炭素材料を含まない電池Fではほとんど厚みの変化が見られなかった。

【0035】以上の結果から、初期のガス発生は負極の炭素材料によるものであり、特にアセチレンブラックを用いた場合には多くのガスが発生していると考えられ

る。また、高温保存時のガス発生は負極の炭素材料だけでなく正極に含まれる炭素材料からも多く発生していると考えられ、この場合にもアセチレンブラックの影響が大きい。正・負極のいずれにも炭素材料を含まない電池 F ではほとんどガス発生が起っていないと考えられ、導電剤に TiB_2 を用いることでガス発生抑制に大きな効果があることがわかる。

【0036】(実施例2) 本実施例においては、正極活物質として $LiCoO_2$ を、負極活物質として $Li_{1-x}Co_{0.4}N$ を用い、導電剤として TiC , ZrC , V 10 C , NbC , TaC , Mo_2C , WC , TiN , ZrN , VN , TaN , Cr_2N , ZrB_2 , NbB_2 , TaB_2 , CrB , MoB , $TiSi_2$, $ZrSi_2$, $NbSi_2$, $TaSi_2$, $CrSi_2$, $MoSi_2$, WSi_2 を用いた場合について説明する。

【0037】正極および負極の作製、コイン電池の作製は導電剤として前記化合物を用いた以外は実施例1においての正極活物質として $LiCoO_2$ を、負極活物質として $Li_{1-x}Co_{0.4}N$ を用いた場合と同様の手段で作製した。 20

【0038】次に、作製した電池を用いて評価を行った。評価方法についても実施例1と同様の手段で行った。表3に作製した各電池の厚み変化量を示す。

【0039】

【表3】

導電剤	電池厚み変化量(mm)	
	1サイクル終了後	高温保存後
TiC	+0.02	+0.03
ZrC	+0.03	+0.04
VC	+0.02	+0.03
NbC	+0.02	+0.03
TaC	+0.01	+0.03
Mo_2C	+0.02	+0.03
WC	+0.02	+0.03
TiN	+0.01	+0.02
ZrN	+0.01	+0.03
VN	+0.02	+0.03
TaN	+0.04	+0.04
Cr_2N	+0.03	+0.04
ZrB_2	+0.01	+0.02
NbB_2	+0.01	+0.03
TaB_2	+0.02	+0.03
CrB	+0.02	+0.03
MoB	+0.02	+0.03
$TiSi_2$	+0.02	+0.03
$ZrSi_2$	+0.03	+0.03
$NbSi_2$	+0.03	+0.04
$TaSi_2$	+0.03	+0.04
$CrSi_2$	+0.04	+0.05
$MoSi_2$	+0.02	+0.03
WSi_2	+0.01	+0.03

【0040】表3に示すように、本実施例のいずれの電池も厚み変化量は、1サイクル終了後で+0.04mm以下、高温保存後で+0.05mm以下であった。この値は、実施例1の導電剤として TiB_2 を用いた場合とほぼ同等である。また、試験終了後に電池を分解したところ、正極と負極およびセパレータからなる内容物の厚みの大幅な増加は見られなかった。従って、表3に示したいずれの化合物を導電剤として用いた場合でも同様の効果が得られることがわかる。

【0041】以上、本実施例では正極活物質として $LiCoO_2$ を用いたが、導電剤としての炭素材料からのガス発生は正極活物質の種類によらずその電位に依存する。例えば、図3に $Li_{1-x}AO_2$ (式中Xは $0 \leq X \leq 1$ 、AはMn, Co, Niから選ばれる一種または複数種の遷移金属を表す) で表されるリチウム含有複合酸化物の代表的な例として $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiCo_{1-x}Ni_xO_2$ ($X=0.8$), $LiMn_2O_4$ (LiO_2 , MnO_2) の電極特性を示すが、いずれも電極としての反応電位は $LiCoO_2$ と同等の3V~4V付近の電位であるので、導電剤として4A族元素または5A族元素または6A族元素の窒化物または炭化物またはホウ化物またはケイ化物を用いることによるガス発生抑制には同様の効果が得られる。従って、前記の代表的なリチウム含有複合酸化物以外の3V以上のリチウム挿入脱離 50

の反応電位を有するリチウム二次電池用正極活物質として用いることのできる全ての活物質材料を用いた場合においても同様の効果を得ることができる。

【0042】また、負極活物質についても正極の場合と同様にガス発生は電位に依存するので、図4に $Li_{1-y}B_yN$ （式中Yは $0.1 \leq Y \leq 0.8$ の範囲で示される実数を表し、BはCo, Ni, Cuから選ばれる一種または複数種の遷移元素を表す）で表されるリチウム含有複合窒化物の代表的な例として $Li_{1-x}Co_xN$, $Li_{1-x}Ni_xN$, $Li_{1-x}Cu_xN$ の電極特性を示すが、いずれも1.5V以下の反応電位であるため同様の効果が得られる。前記リチウム含有複合窒化物は負極活物質としては比較的高い電位を有する材料であるが、本発明の効果十分に得られており、これ以外の1.5V以下のリチウム挿入脱離の反応電位を有するアルミニウムやガリウム、インジウム、ウッド合金等をはじめとするリチウムと合金化が可能な金属材料や合金材料、スズ含有酸化物をはじめとする酸化物、硫化チタン、硫化モリブデンをはじめとする硫化物、遷移金属置換窒化リチウムをはじめとする窒化物またはケイ化ニッケルをはじめとするケイ化物、その他のリチウム二次電池用負極活物質として用いることのできる全ての活物質材料を用いた場合において同様の効果を得ることができることはもちろんである。

【0043】また、従来技術の導電剤としてのアセチレンブラックを用いたが、アセチレンブラック以外の炭素材料を用いた場合にも同様の効果が得られる。

【0044】また、本発明の実施例においては、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを溶解した電解質を用いた場合について説明を行ったが、これに限定されるものではなく、電解質塩として過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムをはじめとするリチウム二次電池に用いられる電解質塩を、溶媒としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、γブチロラクト

ン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等をはじめとするリチウム二次電池に用いられる非プロトン性の溶媒を単独もしくは混合して用いても同様の効果がある。

【0045】さらに、電池の形態についてもコイン型に限らず、円筒型、角型の電池においても同様に効果が得られる。

【0046】

【発明の効果】正極と負極の両方の電極または正極と負極のうちのいずれか一方の電極が粉末状の電極構成材料を結着剤により結着して成形した電極であるリチウム二次電池において、導電剤として非酸化物系導電性セラミックス粉末を用いることにより、充放電時および長期保存時に極板からのガス発生のないリチウム二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】TiNを活物質とした電池の充放電曲線を示す図

【図2】本発明の実施例におけるリチウム二次電池の断面図

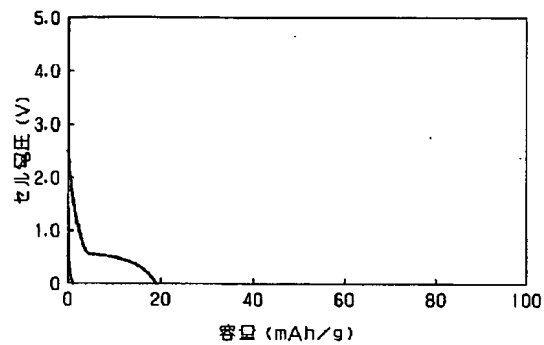
【図3】 $Li_{1-x}AO_2$ （ $0 \leq x \leq 1$ 、AはMn, Co, Niから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表す）で表されるリチウム含有複合酸化物の単極特性を示す図

【図4】 $Li_{1-y}B_yN$ （ $0.1 \leq y \leq 0.8$ 、BはCo, Ni, Cuから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表す）で表されるリチウム含有複合窒化物の単極特性を示す図

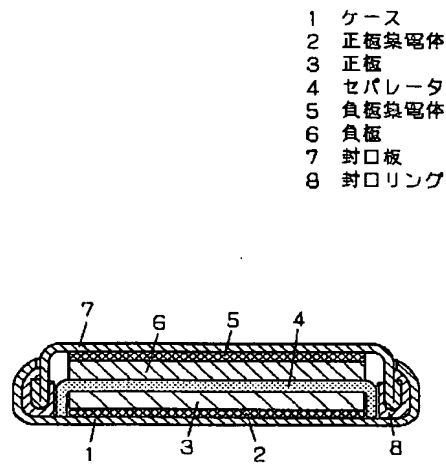
【符号の説明】

- 1 ケース
- 2 正極集電体
- 3 正極
- 4 セパレータ
- 5 負極集電体
- 6 負極
- 7 封口板
- 8 封口リング

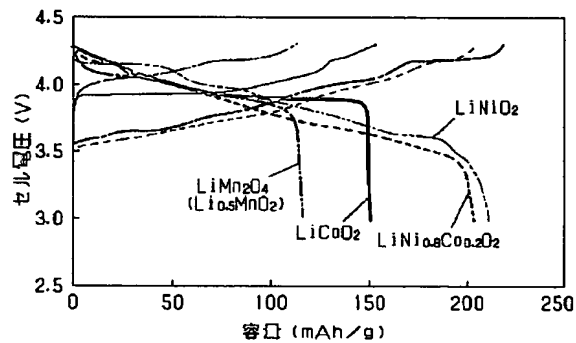
【図1】



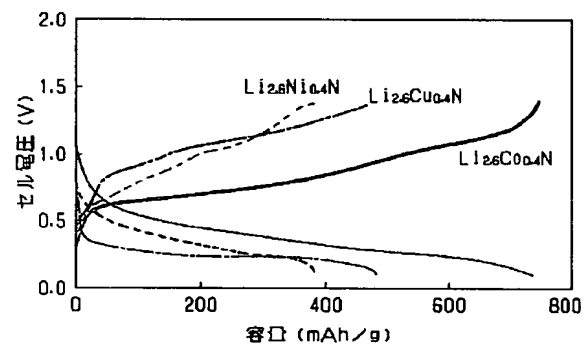
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 藤野 信
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 堤 修司
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 近藤 繁雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
Fターム(参考) 5H003 AA10 BB14 BC01 BD03
5H014 AA02 EE10
5H029 AJ12 AK03 AL01 AL07 AM03
AM05 AM07 BJ03 DJ08 DJ16
EJ08 HJ02